

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
8 janvier 2004 (08.01.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/002915 A2

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C04B 22/06

(74) Mandataire : ANDRIEU, Isabelle; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 40, rue de la Haie-Coq, F-93306 Aubervilliers Cedex (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2003/001991

(22) Date de dépôt international : 27 juin 2003 (27.06.2003)

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

02/08088 28 juin 2002 (28.06.2002) FR

(84) États désignés (regional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : RHODIA CHIMIE [FR/FR]; 26, quai Alphonse Le Gallo, F-92512 Boulogne-Billancourt Cedex (FR). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75794 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : CASTAING, Jean-Christophe [FR/FR]; 30, rue Pradier, F-75019 Paris (FR). TAQUET, Pascal [FR/FR]; 7, rue des Primevères, F-60340 Villers sous Saint Leu (FR). NONAT, André [FR/FR]; 7, rue du Closeau, F-21380 Epagny (FR). NICOLEAU, Luc [FR/FR]; Les Loges, F-58240 Luthenay Uxeloup (FR).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR ACCELERATING SETTING OF A HYDRAULIC MINERAL BINDER COMPOSITION WITH ADDED ADJUVANT INCLUDING HYDROPHILIC FUNCTIONS, AND COMPOSITION OBTAINABLE BY SAID METHOD AND USE THEREOF

(54) Titre : PROCEDE POUR ACCELERER LA PRISE D'UNE COMPOSITION DE LIANTS MINERAUX HYDRAULIQUES ADJUVANTEE EN ADDITIF COMPRENANT DES FONCTIONS HYDROPHILES, AINSI QUE LA COMPOSITION SUSCEPTIBLE D'ETRE OBTENUE PAR CE PROCEDE ET SON UTILISATION

(57) Abstract: The invention concerns a method for accelerating setting of a hydraulic mineral binder composition with added adjuvant including hydrophilic functions. The invention also concerns a composition of hydraulic mineral binders obtainable by said method to accelerate setting. The invention further concerns the use of said hydraulic mineral binder composition in the building industry, civil engineering or oil industry.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé pour accélérer la prise d'une composition de liants minéraux hydrauliques adjuventée en additif comprenant des fonctions hydrophiles. L'invention concerne également une composition de liants minéraux hydrauliques susceptible d'être obtenue par ce procédé pour accélérer la prise. L'invention concerne également l'utilisation de cette composition de liants minéraux hydrauliques dans l'industrie du bâtiment, du génie civil ou du pétrole.

WO 2004/002915 A2

**Procédé pour accélérer la prise d'une composition de liants minéraux hydrauliques adjuvantée en additif comprenant des fonctions hydrophiles, ainsi que la composition susceptible d'être obtenue par ce procédé et son utilisation**

5

L'invention concerne un procédé pour accélérer la prise d'une composition de liants minéraux hydrauliques adjuvantée en additif comprenant des fonctions hydrophiles.

10 L'invention concerne également une composition de liants minéraux hydrauliques susceptible d'être obtenue par ce procédé pour accélérer la prise.

L'invention concerne également l'utilisation de cette composition de liants minéraux hydrauliques dans l'industrie du bâtiment, du génie civil ou du pétrole.

15

Les liants hydrauliques sont généralement à base de ciment. Ils peuvent être sous forme de coulis, mortiers ou bétons. Ils sont utilisés par exemple dans les applications suivantes : les ciment-colles carrelage, les enduits de lissage et de râgrage, les colles et enduits pour complexes isolants, les mortiers de 20 réparation, les revêtements d'étanchéité et les coulis de cimentation des puits de pétrole.

Néanmoins, quelques problèmes communs à ces applications ont été constatés, à savoir :

25

- l'adhérence sur un support souvent peu rugueux,
- les retraits différentiels du liant hydraulique par rapport au support et parfois à l'élément à coller,
- les déformations volumiques dues aux variations de l'hygrométrie.

30

La mise au point et l'emploi d'additifs hydrophiles et en particulier de polymères filmogènes comprenant des groupements hydrophiles dans ces mortiers ont apporté, dès 1960, des solutions remarquables à ces problèmes, au point qu'ils sont devenus d'un usage courant et peu à peu indispensables. Ils ont, en outre, apporté d'autres propriétés après durcissement des compositions de liants minéraux hydrauliques telles que l'adhésion sur divers substrats, l'étanchéité, la souplesse, et les propriétés mécaniques.

Or, il se trouve que la présence de ces additifs hydrophiles présente des inconvénients dans l'application visée.

On observe en particulier, lorsqu'on utilise un liant hydraulique adjuvanté en 5 additif comprenant des fonctions hydrophiles, une augmentation importante du temps de prise de ce liant hydraulique, et plus particulièrement lorsque le liant hydraulique est à base de ciment Portland. Ce phénomène est encore plus marqué lorsque le liant hydraulique est à base de ciment Portland 52.5. CPA cem1.

10

Cet inconvénient peut s'avérer complètement rédhibitoire dans les utilisations dans le domaine de la construction où les temps d'attente avant de pouvoir effectuer l'opération suivante sont toujours réduits au maximum.

15

Par ailleurs, ces liants hydrauliques adjuvantés en additifs hydrophiles présentent également l'inconvénient de diminuer le temps ouvert, c'est-à-dire le temps pendant lequel l'utilisateur peut attendre avant de poser le carreau lorsqu'on utilise ledit liant hydraulique dans un mortier colle.

20

La présente invention a été mise au point afin de résoudre les problèmes mentionnés plus haut.

25

Un des buts de la présente invention est de fournir un procédé pour obtenir une composition de liant hydraulique adjuvantée en additif comprenant des fonctions hydrophiles qui ne présente pas les inconvénients mentionnés ci-dessus.

30

Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé pour accélérer la prise d'une composition de liant hydraulique adjuvantée en additif comprenant des fonctions hydrophiles.

Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé pour augmenter le temps ouvert d'une composition de liant hydraulique adjuvantée en additif comprenant des fonctions hydrophiles.

35

Ces buts et d'autres sont atteints par la présente invention qui concerne en effet un procédé pour accélérer la prise d'une composition de liants minéraux hydrauliques adjuvantée en additif comprenant des fonctions hydrophiles caractérisé en ce qu'on ajoute une quantité suffisante de silicates de calcium 5 hydratés à la composition de liants minéraux hydrauliques adjuvantée en additif comprenant des fonctions hydrophiles.

L'invention concerne également une composition de liants minéraux hydrauliques susceptible d'être obtenue par ce procédé pour accélérer la prise.

10 L'invention concerne également l'utilisation de cette composition de liants minéraux hydrauliques dans l'industrie du bâtiment, du génie civil ou du pétrole.

Ainsi, la présente invention a tout d'abord pour objet un procédé pour accélérer 15 la prise d'une composition de liants minéraux hydrauliques adjuvantée en additif comprenant des fonctions hydrophiles caractérisé en ce qu'on ajoute une quantité suffisante de silicates de calcium hydratés à la composition de liants minéraux hydrauliques adjuvantée en additif comprenant des fonctions hydrophiles.

20 Par silicates de calcium hydratés ou CSH, on entend au sens de l'invention des composés de formule (I) suivante :



25 dans laquelle X représente un alcalin choisi parmi Li, Na, K, Rb, Cs ou leur mélange, avec

$$0 \leq a \leq 2$$

$$0 \leq b \leq 1$$

30  $1 \leq c \leq 5$

$$0 \leq d \leq 1$$

De préférence, on utilise des composés de formule (I) dans laquelle :

$$0 \leq a \leq 0,66$$

35  $0 \leq b \leq 1$

$$1 \leq c \leq 5$$

$$0 \leq d \leq 0,4$$

Les CSH peuvent être préparés par des méthodes de synthèse connues de l'homme de l'art. On peut citer notamment les pages 132 et suivantes du livre 5 intitulé « Cement chemistry », 2<sup>nd</sup> edition, H.F.W. Taylor, Thomas Telford Services Ltd, 1997 qui sont incorporées par référence.

Ils sont généralement préparés par mise en suspension d'un mélange des composés suivants :

10 - de la chaux préparée par calcination-décarbonatation de calcite à 1000°C ;  
- et de la silice de précipitation,  
le mélange étant mis sous agitation pendant une semaine, puis filtré et séché.

Le séchage est un paramètre important dans la préparation et on préfère 15 effectuer un rinçage par de l'acétone suivi par un rinçage avec de l'ether afin d'obtenir un très bon séchage de la composition de silicates de calcium hydratés.

Toute autre méthode de synthèse à partir d'hydratation de ciment en suspension diluée ou à partir de poudres à propriétés pouzzolaniques est 20 également utilisable.

Dans le cas particulier où a, b et d sont nuls, le composé de formule (I) représente de la silice.

25 De bons résultats ont été obtenus en utilisant de la silice ayant une grande surface spécifique comme par exemple de la silice de précipitation ou de la silice de type aérosil.

Par silice de grande surface spécifique on entend une silice ayant une surface 30 spécifique d'au moins 200 m<sup>2</sup> /g et de préférence d'au moins 300 m<sup>2</sup> /g.

Les silicates de calcium hydratés ou la silice de grande surface spécifique doivent être ajoutés dans la composition de liants minéraux hydrauliques adjuvantées en additif comprenant des fonctions hydrophiles anionique dans 35 une quantité suffisante.

Par quantité suffisante, on entend au sens de la présente invention, une quantité suffisante pour diminuer sensiblement l'effet du retard de prise des compositions

de liants minéraux hydrauliques adjuvantées en additif comprenant des fonctions hydrophiles anionique.

Or cet effet de diminution du retard de prise dépend de la quantité et de la nature de l'additif comprenant des fonctions hydrophiles présent dans le liant  
5 minéral hydraulique.

C'est la raison pour laquelle on préfère exprimer cette quantité sous la forme d'un rapport silicate de calcium hydraté ou de silice de grande surface spécifique / additif comprenant des fonctions hydrophiles.

10 D'une manière générale, la quantité de silicates de calcium hydratés ou de silice de grande surface spécifique introduite dans la composition de liants minéraux hydrauliques adjuvantées en additif comprenant des fonctions hydrophiles anioniques est comprise entre 0,5 et 200% en poids de silicates de calcium  
15 hydratés ou de silice de grande surface spécifique sec par rapport au poids de l'additif comprenant des fonctions hydrophiles anioniques sec.

De préférence, cette quantité est comprise entre 10 et 100% en poids de silicates de calcium hydratés ou de silice de grande surface spécifique sec par rapport au poids de l'additif comprenant des fonctions hydrophiles anioniques  
20 sec.

De manière encore plus préférentielle, cette quantité est d'environ 50% en poids de silicates de calcium hydratés ou de silice de grande surface spécifique sec par rapport au poids de l'additif comprenant des fonctions hydrophiles anioniques sec.

25 Le taux de 50% semble approprié, un taux trop élevé de silicates de calcium hydratés pourrait entraîner de mauvaises propriétés mécaniques finales de la composition de liants minéraux hydrauliques.

30 L'additif comprenant des fonctions hydrophiles peut être un polymère filmogène comprenant des groupements hydrophiles anioniques.

D'une manière générale, les polymères filmogènes sous forme de dispersion aqueuse (latex) ou sous forme de poudres redispersables ne sont pas stables

à la polymérisation ou au stockage si elles ne présentent pas de groupements hydrophiles anioniques à la surface des particules.

C'est la raison pour laquelle on introduit ces groupements pendant la polymérisation en émulsion en ajoutant des monomères fonctionnalisés ou 5 des tensioactifs.

Par groupements hydrophiles anioniques on entend notamment les groupements carboxylés, sulfonatés, phosphatés, phosphonatés, sulfatés ou boronatés.

10 De préférence on utilise des groupements carboxylés.

Lorsque on veut introduire des groupements carboxylés, on peut utiliser comme monomère un monoacide à fonctions vinyliques tel que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique ou l'acide crotonique, ou bien un diacide à 15 insaturation vinylique tel que l'acide fumrique, l'acide itaconique, l'acide maléique l'acide citraconique, le beta carboxy ethyl acrylate, ou l'acide acrylamidoglycolique.

La synthèse de polymères filmogènes comprenant des groupements carboxylés 20 est décrite notamment dans l'extrait de l'Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, volume 8, pages 662-663, John Wiley & Sons, Inc, 1987, le document US 4,567,099 (DOW), le document US 5,759,347 (BASF), le document US 5,750,618 (BAYER ) incorporés par référence.

25 Lorsque on veut introduire des groupements sulfonatés, on peut utiliser comme monomère du vinylsulfonate de sodium, de l'acide acrylamido methylpropane sulfonique, du styrène sulfonate, du methallyl sulfonate, de l'allyloxy hydroxypropyl sulphate, sulfopropyl acrylate, bis sulfopropyl acrylate, bis sulfopropyl itaconate.

30 Lorsque on veut introduire des groupements sulfatés, on peut utiliser comme monomère du sulfato éthyl methacrylate.

35 Lorsque on veut introduire des groupements phosphonatés, on peut utiliser comme monomère de l'acide vinylphosphonique.

Lorsque on veut introduire des groupements phosphatés, on peut utiliser comme monomère les produits de la réaction d'un monomère hydroxylé avec du P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, comme par exemple l'hydroxyethylmethacrylate phosphaté.

5 Lorsque on veut introduire des groupements boronatés, on peut utiliser comme monomère du styrène boronate.

On peut également utiliser des tensioactifs dont l'extrémité hydrophile est composée d'au moins un groupe sulfate, carboxylate, sulfonate, phosphate, 10 phosphonate ou boronate.

Les polymères filmogènes insolubles dans l'eau sont de préférence à base des homopolymères et copolymères acétate de vinyle, styrène/butadiène, styrène/acrylate, acrylate et styrène/butadiène/acrylate.

15 Les polymères filmogènes ont de préférence une température de transition vitreuse comprise entre environ -20°C et +50°C, de préférence entre 0°C et 40°C. Ces polymères peuvent être préparés de manière connue en soi par polymérisation en émulsion de monomères à insaturation éthylénique à l'aide d'amorceurs de polymérisation et en présence d'agents émulsifiants et/ou 20 dispersants usuels. La teneur en polymère dans l'émulsion se situe généralement entre 30 et 70% en poids, plus spécifiquement entre 35 et 65% en poids.

A titre de monomères, on peut citer les esters vinyliques et plus particulièrement l'acétate de vinyle ; les acrylates et méthacrylates d'alkyle dont le groupe alkyle 25 contient de 1 à 10 atomes de carbone par exemple les acrylates et méthacrylates de méthyle, éthyle, n-butyle, 2-éthylhexyle ; les monomères vinylaromatiques en particulier le styrène. Ces monomères peuvent être copolymérisés entre eux ou avec d'autres monomères à insaturation éthylénique.

30 A titre d'exemples non limitatifs de monomères copolymérisables avec l'acétate de vinyle et/ou les esters acryliques et/ou le styrène on peut citer l'éthylène et les oléfines comme l'isobutène ; les esters vinyliques d'acides monocarboxyliques saturés, ramifiés ou non, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, comme le propionate, le "versatate" (marque déposée pour les esters d'acides ramifiés en 35 C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>), le pivalate, le laurate de vinyle ; les esters d'acides insaturés mono- ou di-carboxyliques possédant 3 à 6 atomes de carbone avec les alcanols possédant 1 à 10 atomes de carbone, comme les maléates, fumarates de méthyle, d'éthyle, de butyle, d'éthylhexyle ; les monomères vinylaromatiques tels

que les méthylstyrenes, les vinyltoluènes ; les halogénures de vinyle tels que le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, les diolefines particulièrement le butadiène.

La polymérisation en émulsion des monomères est mise en oeuvre en présence 5 d'un émulsifiant et d'un initiateur de polymérisation.

Les monomères mis en oeuvre peuvent être introduits en mélange ou séparément et simultanément dans le milieu réactionnel, soit avant le début de la polymérisation en une seule fois, soit au cours de la polymérisation par fractions successives ou en continu.

10 En tant qu'agent émulsifiant, on met en oeuvre généralement les agents anioniques classiques représentés notamment par les sels d'acides gras, les alkylethersulfates, les alkylsulfonates, les alkylarylethersulfates, les alkylarylsulfonates, les arylsulfates, les arylsulfonates, les sulfosuccinates, les alkylphosphates de métaux alcalins, les sels de l'acide abiétique hydrogénés ou 15 non. On peut également utiliser des tensioactifs non ioniques comme par exemple les alcools gras éthoxylés ou alkylphénoléthoxylés.

Ils sont employés à raison de 0,01 à 5% en poids par rapport au poids total des monomères.

20 L'initiateur de polymérisation en émulsion, qui est hydrosoluble, est représenté plus particulièrement par les hydroperoxydes tels que l'eau oxygénée, l'hydroperoxyde de cumène, l'hydroperoxyde de diisopropylbenzène, l'hydroperoxyde de paramenthane, et par les persulfates tels que le persulfate de sodium, le persulfate de potassium, le persulfate d'ammonium. Il est employé en quantités comprises entre 0,05 et 2% en poids par rapport au total des 25 monomères. Ces initiateurs sont éventuellement associés à un réducteur, tel que le bisulfite ou le formaldéhydesulfoxylate de sodium, les polyéthylèneamines, les sucres : dextrose, saccharose, les sels métalliques. Les quantités de réducteur utilisés varient de 0 à 3% en poids par rapport au poids total des monomères.

30 La température de réaction, fonction de l'initiateur mis en oeuvre, est généralement comprise entre 0 et 100°C, et de préférence, entre 30 et 70°C.

On peut utiliser un agent de transfert dans des proportions allant de 0 à 3% en poids par rapport au(x) monomère(s), généralement choisi parmi les mercaptans tels que le N-dodécylmercaptan, le tertiododécylmercaptan ; le cyclohexène ; les hydrocarbures halogénés tels que le chloroforme, le bromoforme, le tétrachlorure 35 de carbone. Il permet de régler la proportion de polymère greffé et la longueur des chaînes moléculaires greffées. Il est ajouté au milieu réactionnel soit avant la polymérisation, soit en cours de polymérisation.

Les polymères filmogènes comprenant des groupements hydrophiles peuvent également se présenter sous forme de poudres, lesdites poudres pouvant être redispersées dans l'eau. Les poudres redispersables de polymères présentent l'avantage par rapport aux dispersions aqueuses de pouvoir être prémélangées 5 avec le ciment sous forme de compositions pulvérulentes prêtes à l'emploi.

Le procédé de préparation de la composition pulvérulente de polymères filmogènes comprenant des groupements hydrophiles est un procédé classique bien connu de l'homme de l'art tel que décrit par exemple dans le document WO 97/15617.

10

Selon un mode préféré de l'invention, le polymère filmogène de la composition selon l'invention présente une surface carboxylée et donc un taux d'acidité de surface.

Ainsi, il présente de préférence un taux d'acidité de surface compris entre 80 et 15 1200 microéquivalents équivalents de fonction -COOH par gramme de polymère, de préférence compris entre 100 et 600 microéquivalents équivalents de fonction -COOH par gramme de polymère.

Ce taux d'acidité de surface peut être mesuré à l'aide de la méthode de dosage suivante :

20 Une dispersion ou solution aqueuse de polymère d'un volume total de 100ml et à 5% d'extrait sec est préparée dans de l'eau déminéralisée préalablement portée à ébullition pendant une heure puis refroidie à température ambiante dans le réacteur en verre de 120 ml.

Cette dispersion est mise sous agitation et son pH est ajusté à une valeur 25 comprise entre 10.0 et 10.5 avec de la soude à 10%.

Le dosage est ensuite effectué par un titrimètre (modèle 702 SM titrino de Metrohm) qui introduit de l'acide chlorhydrique à 0,1 M dans la suspension ou la solution de polymère jusqu'à atteindre un pH=2.

30 Le dosage est effectué en présence d'un bullage d'azote, afin d'éviter une pollution par des ions carbonates.

Les données (pH en fonction du volume d'acide) sont ensuite transférées sur ordinateur et ajustées numériquement selon la méthode des moindres carrés avec un modèle qui simule le dosage d'un mélange d'acides faibles. On suppose que le milieu contient une population de plusieurs acides dont le pKa est compris 35 entre 2 et 12. L'ajustement numérique fournit la quantité d'acides présents dans l'échantillon pour chaque valeur de pKa.

La quantité d'acides faibles à la surface des latex est obtenue en sommant le nombre de moles d'acides dont le pKa est compris entre 4 et 8,5 dans

l'échantillon. La valeur obtenue divisée par la masse du polymère (en g) donne le taux d'acidité (en microéquivalents/g).

Les liants minéraux hydrauliques peuvent être choisis parmi les ciments qui 5 peuvent être de type portland, alumineux ou de hauts fourneaux. D'autres composés souvent ajoutés comme additifs au ciment présentent également des propriétés hydrauliques comme les cendres volantes, les schistes calcinés. On peut également citer les pouzzolanes qui en réagissant avec la chaux forment des silicates de calcium et donc peuvent être influencés par les CSH.

10

La formulation des liants hydrauliques de mortiers ou des bétons adjuvantés de polymère filmogène comprenant des groupements hydrophiles (latex comprenant des fonctions hydrophiles) est identique à celle des mortiers ou bétons de ciment Portland courants. Les proportions du mélange doivent 15 simplement être ajustées pour tenir compte de la proportion d'eau contenue dans l'émulsion de latex comprenant des fonctions hydrophiles et de l'important effet de plastification du latex. Selon le dosage et le type de latex comprenant des fonctions hydrophiles employé, le rapport eau/ciment (E/C) sera compris entre 0,30 et 0,40 ( 0,35 dans les exemples de l'invention).

20

Ainsi, d'une manière générale, les liants hydrauliques de mortier ou de béton adjuvantés en polymère filmogène comprenant des groupements hydrophiles anioniques comprennent entre 0,1 % et 30 % en poids de polymère sec par rapport au poids du ciment.

25

De préférence, les liants hydrauliques de mortier ou de béton adjuvantés en polymère filmogène comprenant des groupements hydrophiles anioniques comprennent entre 0,1 % et 20 % en poids de polymère sec par rapport au poids du ciment.

30

Les compositions de liants hydrauliques de l'invention peuvent contenir en outre les additifs habituellement utilisés dans ce domaine comme par exemple des superplastifiants ou des fumées de silice.

35 De plus, la Demanderesse a pu mettre en évidence le résultat suivant : l'effet des silicates de calcium hydratés sur la diminution du retard de prise de la composition de liant hydraulique adjuvantée en additif comprenant des fonctions hydrophiles est encore amélioré si le silicate de calcium hydraté est mis en

suspension avec l'additif comprenant des fonctions hydrophiles pendant un temps suffisamment long avant l'ajout de l'additif comprenant des fonctions hydrophiles au liant minéral hydraulique.

5 Ainsi quand l'additif comprenant des fonctions hydrophiles considéré est un polymère filmogène comprenant des groupements hydrophiles anioniques (latex comprenant des fonctions hydrophiles), comme c'est le cas dans l'exemple 3.c, le retard de prise de la composition de liant hydraulique est diminué par 2 lorsque 50% en poids de silicates de calcium hydratés par rapport au poids de polymère sec a été ajouté en même temps que le ciment, est diminué par 4 lorsque la même quantité de silicates de calcium hydratés a été laissée en suspension avec le latex comprenant des fonctions hydrophiles pendant 2 jours avant l'ajout de ciment, et est diminué par 8 lorsque la même quantité de silicates de calcium hydratés a été laissée en suspension avec le latex comprenant des fonctions hydrophiles pendant 5 jours avant l'ajout de ciment.

20 Cette période de mise en équilibre des silicates de calcium hydratés avec le latex comprenant des fonctions hydrophiles peut être écourtée en jouant sur la température.

Ainsi, l'invention a également pour objet un procédé amélioré pour accélérer la prise d'une composition de liants minéraux hydrauliques adjuvantée en additif comprenant des fonctions hydrophiles comprenant les étapes suivantes :

25 1) on mélange une quantité suffisante de silicates de calcium hydratés ou d'une silice ayant une grande surface spécifique à l'additif comprenant des fonctions hydrophiles dans une solution aqueuse sous agitation; et

2) on ajoute la composition de liants minéraux hydrauliques au mélange obtenu à l'étape 1;

30 La durée du mélange de l'étape 1 et la température sont des paramètres qui peuvent être adaptés aisément par l'homme de l'art pour obtenir le résultat qu'il recherche.

35 Un deuxième mode de réalisation possible pour accélérer la prise d'une composition de liants minéraux hydrauliques adjuvantée en additif comprenant des fonctions hydrophiles comprend une étape supplémentaire après l'étape 1 de séchage de la suspension obtenue à l'étape 1.

Le séchage peut être réalisé par toute méthode connue de l'homme de l'art. De préférence on utilise une méthode de séchage adaptée à l'obtention d'une poudre de polymère redispersable telle que par exemple un séchage par atomisation tel que décrit dans le document WO 97/15617.

5 Cette poudre obtenue à l'issue de l'étape de séchage du mélange obtenue à l'étape 1 est stable au stockage et se redisperse rapidement et facilement dans la composition de liant minéral hydraulique.

La présente invention a également pour objet la poudre redispersable 10 susceptible d'être obtenue à l'issue du séchage du mélange obtenue à l'étape 1.

Ce mode de réalisation particulier permet d'obtenir à la fin de l'étape 2, une 15 composition de liants minéraux hydrauliques adjuvantée en additif comprenant des fonctions hydrophiles qui ne présente pas les inconvénients de l'art antérieur.

La présente invention a donc aussi pour objet une composition de liants minéraux hydrauliques adjuvantée en additif comprenant des fonctions hydrophiles susceptible d'être obtenue par le procédé décrit ci-dessus.

20 Toutes les définitions des différents ingrédients de ce procédé sont indiquées ci-dessus.

Les composition de liants minéraux hydrauliques adjuvantés en additifs 25 hydrophiles de l'invention présentent de bonnes propriétés mécaniques et un retard de prise nettement diminué.

Lorsque le liant hydraulique est un mortier, on remarque, en outre, un effet positif 30 des silicates de calcium hydratés sur la diminution du temps ouvert provoquée par la présence de l'additif comprenant des fonctions hydrophiles, en particulier quand cet additif est un polymère filmogène comprenant des groupements hydrophiles anioniques (latex comprenant des fonctions hydrophiles).

Les compositions de liants minéraux hydrauliques de l'invention peuvent être 35 utilisées dans toutes les applications pour lesquelles on utilise un liant hydraulique. On peut citer en particulier les ciment-colles carrelage, les enduits de lissage et de râgréage, les colles et enduits pour complexes isolants, les

enduits de sol auto-nivellant, les mortiers de réparation, les revêtements d'étanchéité et les coulis de cimentation des puits de pétrole.

5 L'objet et les avantages de la présente invention apparaîtront de façon encore plus évidente au vu des différents exemples de mise en oeuvre exposés ci-après.

### EXEMPLES

10 **Exemple 1 : Préparation du polymère filmogène comprenant des groupements carboxylés**

Dans les exemples qui suivent, le latex utilisé est un latex Rhoximat150  
15 commercialisé par la société Rhodia.  
Il s'agit d'une suspension colloïdale constituée de billes polymériques submicroniques, résultant de la co-polymérisation du styrène et du butadiène, des chaînes polyacryliques sont ensuite greffées en surface.

20 **Exemple 2 : Préparation de la pâte cimentaire**

Le ciment utilisé dans ces exemples est du ciment CEM I PM-ES 52,5 dénommé HTS dans la suite.  
Les échantillons sont gâchés à un rapport pondéral eau/ciment fixé à 0,35.  
On rajoute 5% en masse d'extrait sec de latex PSB150 afin de se rapprocher  
25 des cas réels des formulations de mortier-colle.

Dans les exemples qui suivent trois types de C-S-H ont été utilisés :

- de la silice de précipitation (a, b et e =0); commercialisée par Rhodia sous le nom Tixosil T92 (C-S-H\_0)
- du C-S-H avec a=0,66, b=0 et e=0 (C-S-H\_0,66)
- du C-S-H avec a=1,5, b=0 et e =0 (C-S-H\_1,5)

30 Les deux derniers C-S-H ont été synthétisés par mélange de chaux obtenue par décarbonation de calcite (12 heures à 1000°C) et de silice T92 dans les proportions appropriées en suspension dans le l'eau distillée désionisée (rapport liquide/solide = 15).

35 La suspension est maintenue sous agitation à 25°C pendant une semaine.

Le C-S-H est ensuite isolé par filtration sous vide sur verre fritté et le résidu d'eau est éliminé par un lavage à l'acétone suivi d'un lavage à l'ether.

- **Exemple 3 : Influence de l'ajout de charges minérales silicatées sur l'évolution des propriétés mécaniques de pâtes de ciment adjuvantées de latex.**

**1- Mesure de l'accroissement de la cohésion à l'aide d'un viscoélasticimètre**

10 La prise de la pâte de ciment adjuvantée ou non de latex est suivie par rhéométrie dynamique à l'aide d'un viscoélasticimètre ARES (rheometrics).

L'accroissement de la cohésion est suivi par la mesure au cours du temps du module élastique  $G'$  de l'échantillon.

Pendant la mesure, on impose au matériau une déformation sinusoïdale de 15  $1.5 \cdot 10^{-5}$  rad, inférieure à la déformation critique, c'est à dire que l'on ne déstructure pas la pâte cimentaire.

La fréquence est gardée constante à 1 radian/seconde.

La géométrie utilisée (**figure 1**) est non conventionnelle de type mélangeur (Ait-Kadi, A., Marchal, P., Chrissemant, A.S., Bousmina, M., Choplin, L., "Mixer-type 20 rheometry for complex fluids", *Rheology and Fluid Mechanics of Nonlinear Materials ASME, Vol.FED 243/MD 78, pp. 159-170, (1997)*).

a) Comparaison entre une pâte de ciment seule et une pâte de ciment adjuvantée de latex comprenant des fonctions hydrophiles.

25 L'évolution des modules élastiques de la pâte de ciment pure et de la pâte adjuvantée de latex comprenant des fonctions hydrophiles est présentée sur la **figure 2**.

On observe que la pâte adjuvantée de latex comprenant des fonctions hydrophiles n'acquiert que peu de résistance mécanique pendant environ 400 30 minutes contrairement à la pâte de ciment sans additif.

Ainsi, la matrice cimentaire adjuvantée de latex comprenant des fonctions hydrophiles présente un important retard de prise.

35 b) On réalise des essais en ajoutant dans la matrice cimentaire des silicates de calcium hydratés.

La **figure 3** présente la diminution du retard de prise obtenue avec un ajout de 50% en poids de CSH\_0,66 par rapport à la masse de latex.

Si on se réfère à la valeur de module élastique de 300 kPa comme pouvant être prise comme indication de début de prise, l'ajout de latex multiplie le temps de prise par 4,3, alors que le mélange latex-C-S-H ne le multiplie que par 1,7.

5    c) On réalise des essais en mélangeant préalablement à l'ajout de liant hydraulique le C-S-H et le latex comprenant des fonctions hydrophiles. Le mélange préalable du latex avec le C-S-H diminue encore le temps de prise et d'autant plus que la durée du mélange est grande. La **figure 4** présente les résultats obtenus avec un C-S-H\_1,5 mélangé au turbula à 25°C avec le latex et la quantité d'eau nécessaire au gâchage du ciment.

10    L'ajout de 50% de C-S-H\_1,5 par rapport à la masse de latex sans mélange préalable divise le temps de prise par 1,8 alors qu'avec un mélange préalable de 48h le temps de prise est divisé par 2,24 et 2,6 après un mélange préalable de 15    120h.

La stoechiométrie en calcium du C-S-H, autrement dit la valeur du coefficient  $a$ , a également un effet sur le temps de prise. Comme on le voit sur la **figure 4**, plus le rapport est faible moins la prise de la pâte est retardée.

20    Dans le cas où on ajoute de la silice ultrafine pure Tixosil T92 commercialisée par Rhodia, on observe une diminution du retard de prise obtenue du même ordre de grandeur que dans le cas où on utilise des CSH\_0,66.

25    **2- Mesure des propriétés élastiques de la pâte de ciment à l'aide d'un rhéomètre dynamique.**

Outre la diminution du retard de prise provoqué par le latex, l'ajout de C-S-H semble améliorer les propriétés élastiques de la pâte de ciment.

30    Ces propriétés peuvent également être évaluées par rhéométrie dynamique. Dans ce cas, à un temps donné, on applique une déformation croissante au matériau ; tant que la déformation est élastique le module est constant ; en revanche la diminution du module avec l'augmentation de la déformation imposée traduit la destruction de sa structure.

Dans tous les essais réalisés, 50% de charges minérales ont été ajoutés par rapport à la masse de latex.

La limite élastique d'une pâte de ciment pure correspond à une déformation d'environ 0.0065%.

L'ajout de latex PSB150 à la pâte de ciment augmente considérablement la déformation supportable par la pâte puisqu'elle est alors environ 0.02%.

- 5 L'ajout d'un mélange latex-C-S-H augmente encore la déformation maximale supportable par la pâte et d'autant plus que le latex et le C-S-H sont mélangés longtemps au préalable à l'ajout de la pâte de ciment.  
Ainsi, lorsque le latex et le C-S-H sont mélangés pendant une durée de 5 jours au préalable à l'ajout de la pâte de ciment, la déformation maximale atteint
- 10 0,05%, soit plus du double de la déformation supportable de la pâte adjointe de latex seul.

**Revendications**

1. Procédé pour accélérer la prise d'une composition de liants minéraux  
5 hydrauliques adjuvantée en additif comprenant des fonctions hydrophiles caractérisé en ce qu'on ajoute une quantité suffisante de silicates de calcium hydratés ou de silice à grande surface spécifique à ladite composition.
2. Procédé pour accélérer la prise d'une composition de liants minéraux  
10 hydrauliques adjuvantée en additif comprenant des fonctions hydrophiles comprenant les étapes suivantes :
  - 1) on ajoute une quantité suffisante de silicates de calcium hydratés ou de silice de grande surface spécifique à l'additif comprenant des fonctions hydrophiles dans une solution aqueuse sous agitation;
  - 15 2) on ajoute la composition de liants minéraux hydrauliques à la suspension obtenue à l'étape 1;
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il comprend une étape supplémentaire de séchage de la suspension obtenue à l'étape 1 jusqu'à  
20 l'obtention d'une poudre.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le séchage est effectué par un procédé d'atomisation.
- 25 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les silicates de calcium hydratés sont des composés de formule (I) suivante :

$a\text{CaO}, b\text{SiO}_2, c\text{Al}_2\text{O}_3, d\text{H}_2\text{O}, d\text{X}$  (I)

30 dans laquelle :  
X représente un alcalin choisi parmi Li, Na, K, Rb, Cs ou leur mélange; avec

$0 \leq a \leq 2$   
 $0 \leq b \leq 1$   
35  $1 \leq c \leq 5$   
 $0 \leq d \leq 1$

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que les silicates de calcium hydratés sont des composés de formule (I) dans laquelle :

$$0 \leq a \leq 0,66$$

$$0 \leq b \leq 1$$

5         $1 \leq c \leq 5$

$$0 \leq d \leq 0,4.$$

7. Procédé selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que les silicates de calcium hydratés sont des composés de formule (I) dans laquelle a, b et d sont 10 nuls, c'est à dire de la silice.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la silice est une silice de précipitation.

15 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la silice est une silice ayant une grande surface spécifique.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la surface spécifique est d'au moins  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ .

20 11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la surface spécifique est d'au moins  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ .

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce 25 que la quantité de silicates de calcium hydratés ou de silice de grande surface spécifique introduite dans la composition de liants minéraux hydrauliques adjuvantées en additif comprenant des fonctions hydrophiles anionique est comprise entre 0,5 et 200% en poids de silicates de calcium hydratés ou de silice de grande surface spécifique sec par rapport au poids de l'additif 30 comprenant des fonctions hydrophiles anioniques sec.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que la quantité de silicates de calcium hydratés ou de silice de grande surface spécifique introduite dans la composition de liants minéraux hydrauliques adjuvantées en additif 35 comprenant des fonctions hydrophiles anioniques est comprise entre 10 et 100% en poids de silicates de calcium hydratés ou de silice de grande surface

spécifique sec par rapport au poids de l'additif comprenant des fonctions hydrophiles anioniques sec.

14. Procédé selon la revendication 12 ou 13, caractérisée en ce que la quantité 5 de silicates de calcium hydratés ou de silice de grande surface spécifique introduite dans la composition de liants minéraux hydrauliques adjuvantées en additif comprenant des fonctions hydrophiles anionique est d'environ 50% en poids de silicates de calcium hydratés ou de silice de grande surface spécifique sec par rapport au poids de l'additif comprenant des fonctions hydrophiles 10 anioniques sec.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée en ce que l'additif comprenant des fonctions hydrophiles peut être un polymère filmogène comprenant des groupements hydrophiles anioniques.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisée en ce que les groupements hydrophiles anioniques sont choisis parmi les groupements carboxylés, sulfonatés, phosphatés, phosphonatés, sulfatés ou boronatés.

20 17. Procédé selon la revendication 16, caractérisée en ce que les groupements hydrophiles anioniques sont des groupements carboxylés.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, caractérisé en ce que le polymère filmogène est à base d'au moins un homopolymère ou d'au 25 moins un copolymère acétate de vinyle, styrène/butadiène, styrène/acrylate, acrylate ou styrène/butadiène/acrylate.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 18, caractérisé en ce que le polymère filmogène est à base d'au moins un copolymère 30 styrène/butadiène.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 19, caractérisé en ce que le polymère filmogène est préparé par un procédé de polymérisation en émulsion.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 20, caractérisé en ce que le polymère filmogène est sous forme de dispersion aqueuse.
22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 21, caractérisé en 5 ce que le polymère filmogène est sous forme de poudre, ladite poudre pouvant être redispersée dans l'eau.
23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 22, caractérisé en ce que le polymère filmogène présente une surface carboxylée et donc un taux 10 d'acidité de surface.
24. Procédé selon la revendication 23, caractérisée en ce que le taux d'acidité de surface est compris entre 80 et 1200 microéquivalents de fonction -COOH par gramme de polymère.

15

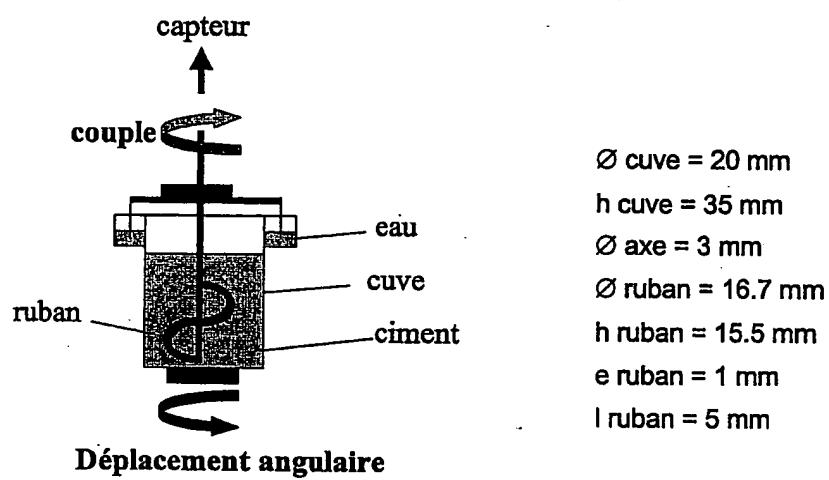
25. Procédé selon la revendication 24, caractérisée en ce que le taux d'acidité de surface est compris entre 100 et 600 microéquivalents de fonction -COOH par gramme de polymère.
- 20 26. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 25, caractérisé en ce que les liants minéraux hydrauliques adjuvantés en polymère filmogène comprenant des groupements hydrophiles anioniques comprennent entre 0,1 % et 30 % en poids de polymère sec par rapport au poids du liant hydraulique.
- 25 27. Procédé selon la revendication 26, caractérisé en ce que les liants minéraux hydrauliques adjuvantés en polymère filmogène comprenant des groupements hydrophiles anioniques comprennent entre 0,1 % et 20 % en poids de polymère sec par rapport au poids du liant hydraulique.
- 30 28. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 27, caractérisée en ce que le liant hydraulique est choisie parmi les ciments qui peuvent être de type portland, alumineux ou de hauts fourneaux, les cendres volantes, les schistes calcinés ou les silicates de calcium formés par la réaction des pouzzolanes avec de la chaux.

35

29. Poudre susceptible d'être obtenue à l'issue du séchage du mélange de l'étape 1 du procédé selon la revendication 3 ou 4.

30. Composition de liants minéraux hydrauliques adjuvantée en additif comprenant des fonctions hydrophiles susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 28.
- 5 31. Utilisation de la composition de liants minéraux hydrauliques selon la revendication 29 dans les ciment-colles carrelage, les enduits de lissage et de ragréage, les colles et enduits pour complexes isolants, les enduits de sol auto-nivellant, les mortiers de réparation, les revêtements d'étanchéité ou les coulis de cimentation des puits de pétrole.

## • Figure 1



Best Available Copy

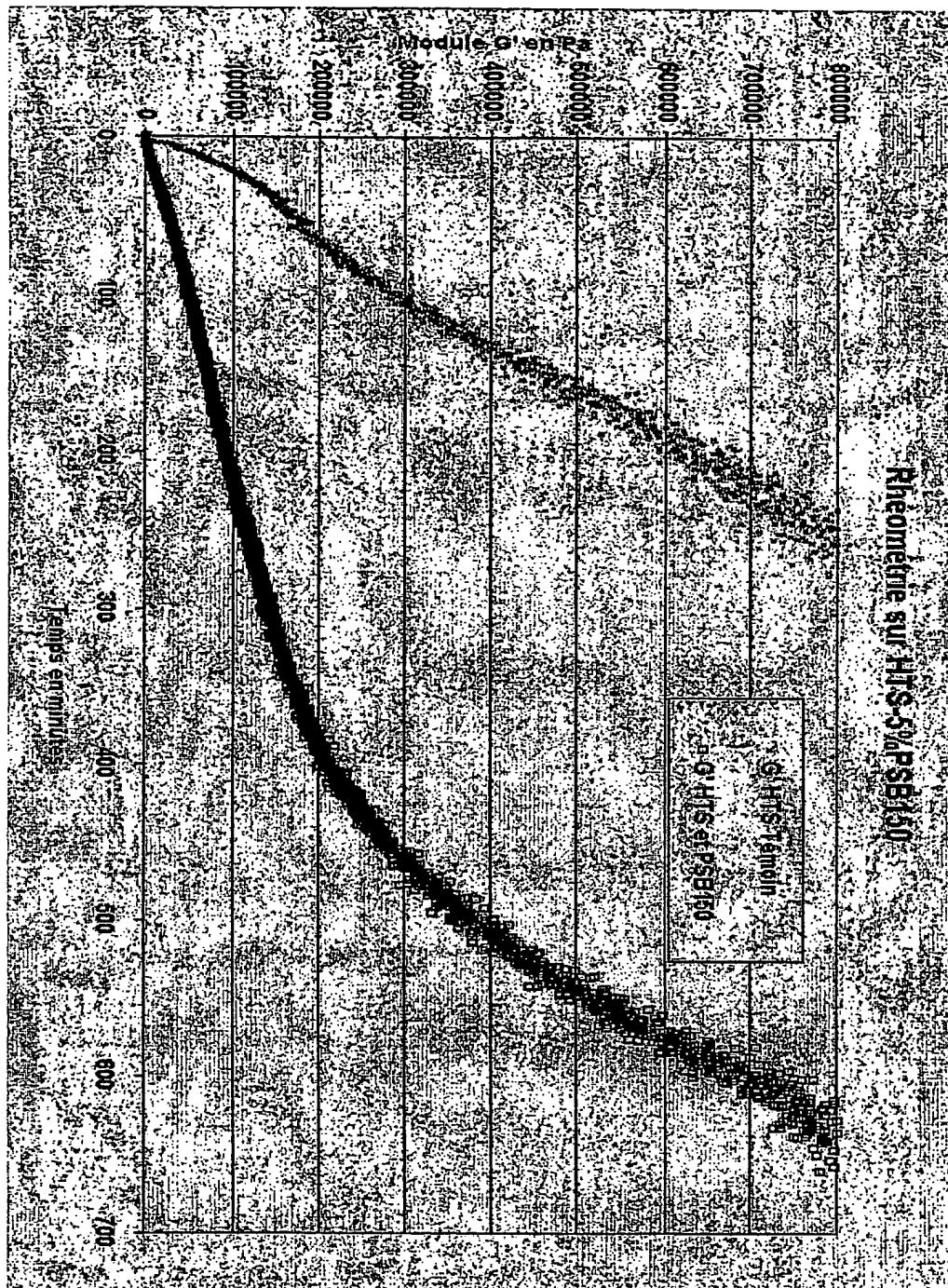
10/519286

WO 2004/002915

PCT/FR2003/001991

2/4

**Figure 2**



**BEST AVAILABLE COPY**

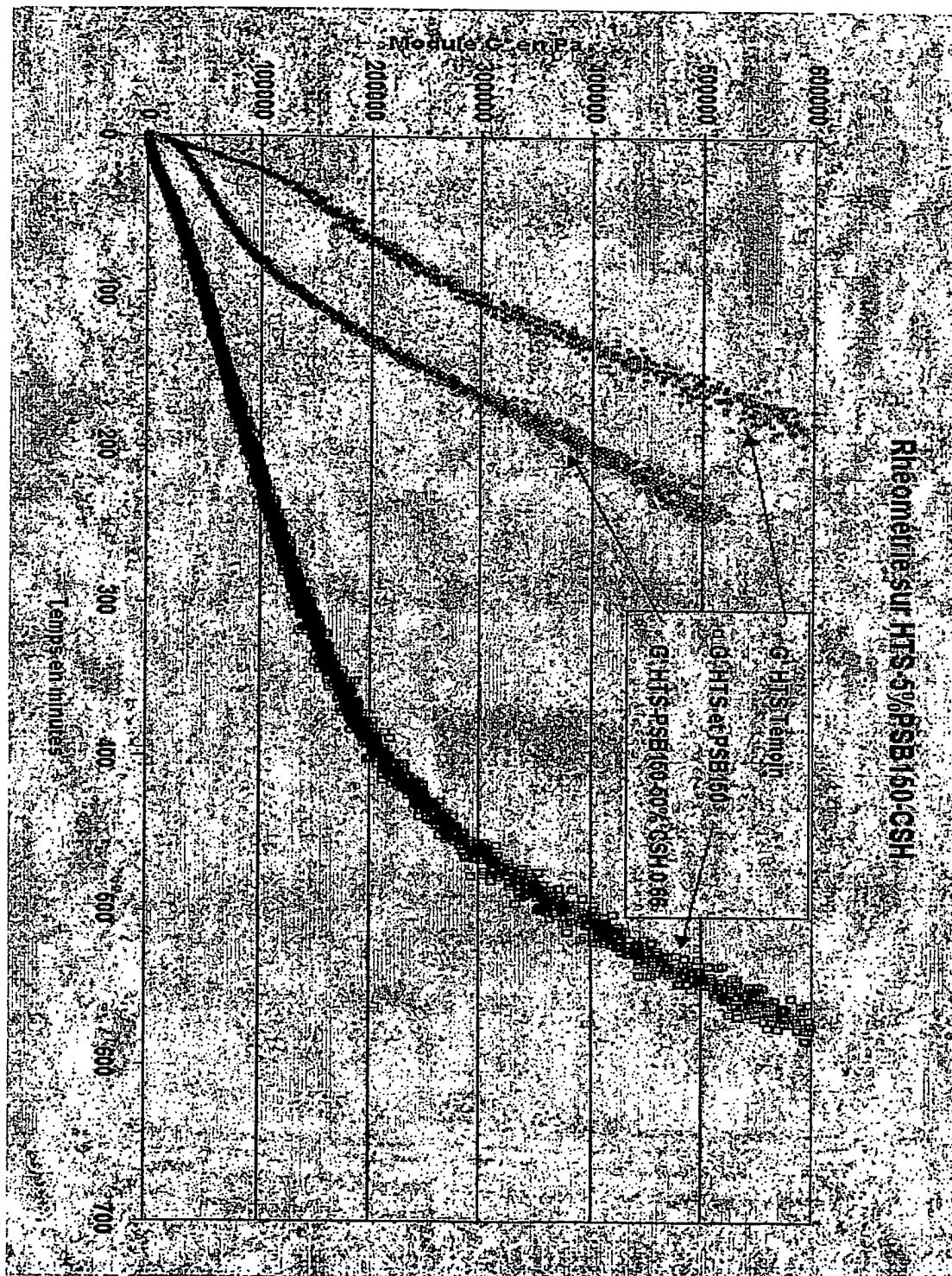
10/519286

WO 2004/002915

PCT/FR2003/001991

3/4

Figure 3



BEST AVAILABLE COPY

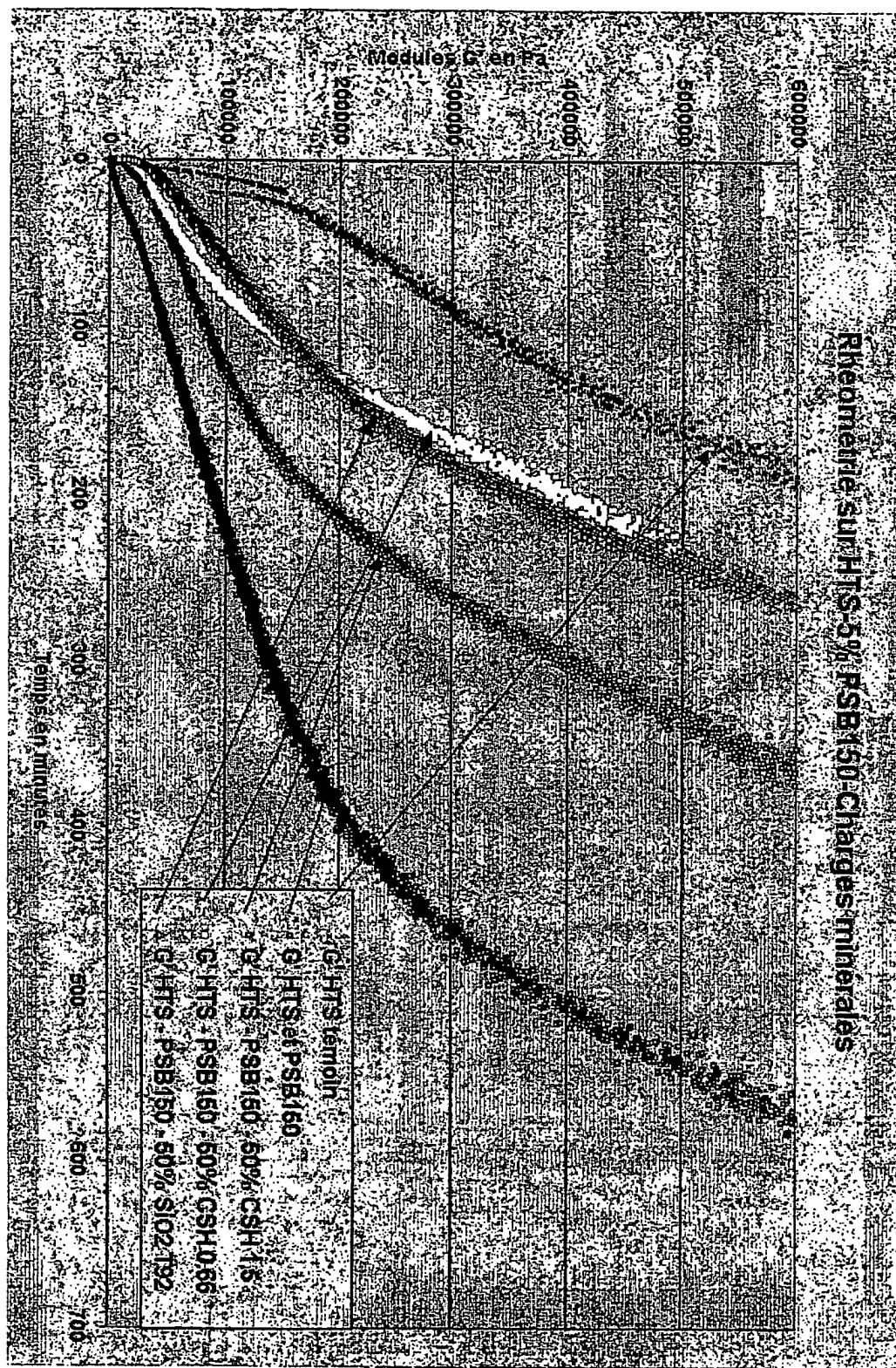
10/519286

WO 2004/002915

PCT/FR2003/001991

4/4

**Figure 4**



**BEST AVAILABLE COPY**